

УДК 544.65

Карбонизация эпоксидной смолы без доступа воздуха

П.А. Рыбакова¹, А.Н. Воропай^{1,2}

¹Государственный университет “Дубна”, г. Дубна (Россия)

²АО “МПОТК “ТЕХНОКОМПЛЕКТ”, г. Дубна (Россия)

E-mail: voropay@uni-dubna.ru

Аннотация. Развитие атомной энергетики в России связано с проблемами утилизации отходов. На сегодняшний день скапливается большое количество фильтрующих материалов. Одним из путей их утилизации является захоронение, однако, этот путь связан с высокими трудозатратами ввиду большого объема отходов. Другим путем может быть их переработка для сокращения объема отходов в связи с чем предлагается способ карбонизации отработанных материалов. В данной работе исследуется карбонизация непосредственно эпоксидной смолы на основе марки ЭД-20. Показано, что карбонизация протекает интенсивнее после 400 °С. Константа скорости при температуре разложения 500 °С равна 0,0323 мин⁻¹.

Ключевые слова: эпоксидная смола, углерод, пиролиз, карбонизация

ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивные отходы подлежат переработке и утилизации. Переработка требуется, чтобы изменить состояние и объем радиоактивных отходов (РАО) и сделать их более удобными и безопасными для дальнейшего захоронения. В зависимости от агрегатного состояния и степени радиоактивности, выбирается один или несколько методов: сжигание, сушка, цементирование и прессование. По степени радиоактивности РАО разделяют на 4 класса: очень низкоактивные отходы (ОНАО), низкоактивные отходы (НАО), среднеактивные отходы (САО), высокоактивные отходы (ВАО) [1, 2]. ОНАО можно захоранивать во многом с

бытовым мусором, т.к. активность их низкая [3], ВАО требуют очень высоких мер безопасности при утилизации, а вот НАО и САО подвергаются дополнительной обработке перед захоронением.

Сжигание РАО проводят в специально сконструированных печах, где можно уничтожать облученные ткани, древесину, резиновые изделия, бумагу и картон. Метод подходит только для низкоактивных отходов. Прессование подходит для заражённых объектов, которые имеют больше количество пустот, например, пористые фильтры, порошки (графит). Цементирование наиболее частый способ утилизации НАО и САО [4] применяется в России и в мире из-за своей универсальности и простоты, но высокие накладные расходы на транспортировку и хранения больших объемов требуют поиска более совершенных способов, например, переплавка. Для реализации этого метода используют индукционные и электродуговые печи. Заражённые радиацией металлы плавят, очищая от радиоизотопов (разные методы представлены на блок-схеме на рисунке 1). Пока ни одна технология не добилаь идеальных результатов, поэтому в мире продолжаються поиски лучших способов утилизации.

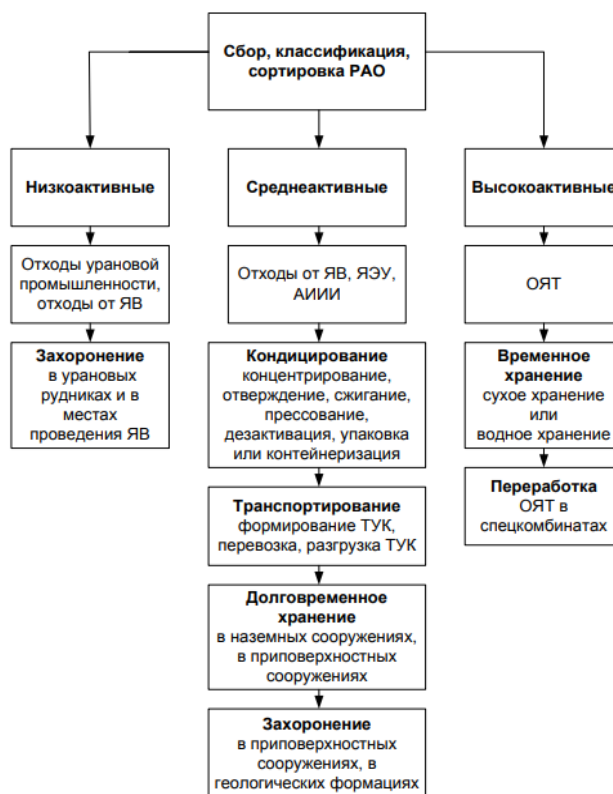


Рисунок 1 - Блок-схема различных путей утилизации РАО

По данным Росатома на ближайшие годы объемы РАО 5-го класса будут сокращаться почти на 38 % с 475.62 до 294.41 тыс.м³, а вот отходы 3-го и 4-го класса наоборот будут увеличиваться с 4.5 до 29.5 тыс.м³, и к ним относятся в основном CAO [1] и компактирование этих отходов является актуальной задачей. Такое увеличение в основном связано с большим объемом накопившихся у станций отходов (более 24 тыс.м³ [5]) и с планами по переводу НАО в CAO за счет большего концентрирования. Для этих целей в России разрабатываются более совершенные технологии компактификации. Одним из наиболее проблемных отходов и, не только из-за больших объемов, является ионообменная смола (ИОС). Этот материал используется [6] для очистки воды реактора от ионов радиоактивных изотопов, например, от цезия 137.

На сегодняшний день больших успехов в утилизации ИОС добилась компания Nukem Technologies (Германия) с технологией пиролиза (рисунок 2) под действием перегретого пара. Данная технология позволяет на 1-2 порядка уменьшить объем радиоактивных отходов, и решить еще одну важную проблему

хранения ИОС, а именно, гигроскопичность, что в свою очередь приводит к увеличению объема ИОС и разрушению тары для хранения, которой в России является контейнер НЗК 150-1,5П с металлическим вкладышем (рисунок 3).



Рисунок 2 - Схема работы установки пиролиза [6]



Рисунок 3 - Фото контейнера НЗК 150-1,5П

В России вопросом утилизации РАО (НАО и САО) занимается, например, ФГУП «РАДОН». Их разработанная установка плазменного сжигания Плутон (рисунок 4 [7]) способна утилизировать от 150 до 250 м³/ч. Но на сегодняшний день для объектов атомной генерации необходима разработка установок с более скромной производительностью, например, 44.5 м³/год для АЭС «Аккую» (4,8 ГВт).

Также проводятся исследования по биодеструкции ИОС в УрФУ [8]. Однако данный метод тяжелее контролировать и на последней стадии он все равно требует нагрева с использованием СВЧ.

В нашей работе мы нацелены на разработку более компактной установки и исследования эпоксидной смолы в процессе гидропиролиза. При этом важно также исследовать продукты разложения, т.к. в отходящих газах могут содержаться опасные вещества (например, фенол или муравьиная кислота [9]), которые потом нужно дожигать, возможно, используя полученное тепло для поддержания процесса пиролиза, ведь данные смолы и газ обладают высокой энергией горения [10].

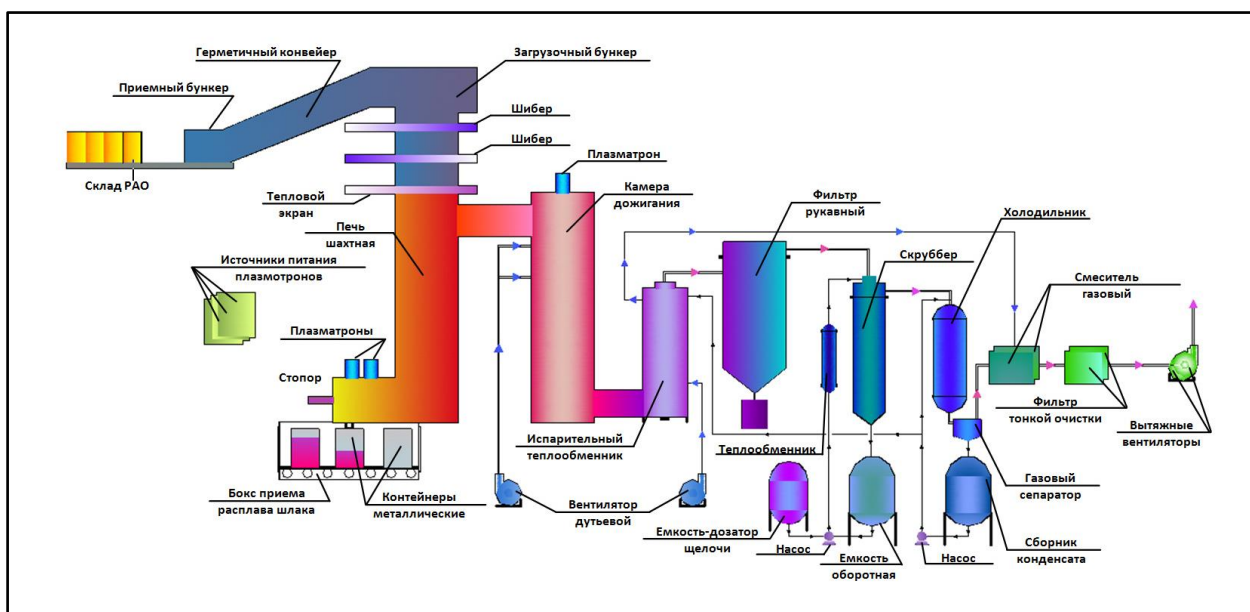


Рисунок 4 - Схема установки Плутона от ФГУП «РАДОН»

Также немаловажно оценить кислотность получаемых паров, чтобы корректно подобрать материалы корпуса реактора гидропиролиза. Согласно литературным данным, эпоксидная смола содержит сульфонильные группы для сорбирования ионов металлов [11], что вместе с водяным паром может приводить к образованию серной и сернистой кислоты. Эти аспекты также необходимо исследовать.

Таким образом работа на сегодняшний день является актуальной, она исследует разложение эпоксидных смол. Понимание процесса разложения позволит разработать эффективные устройства для промышленного применения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась эпоксидная смола Катионит КУ-2-8 Н (ООО «Продукс Компани», Россия). Измерение плотности проводилось пикнометрическим методом с использованием ацетона марки “чда”. Термическая обработка проводилась в закрытых тиглях (внешний вид представлен на рисунке 5) при температуре от 300 до 450 °С и времени до 1000 мин.



Рисунок 5 – Фото тигля для проведения пиролиза

Для описания кривых зависимости массы образца от времени разложения использовалось следующее уравнение:

$$f(x) = A + Be^{-kx} \quad (1)$$

Данное уравнение (1) является справедливым, т.к. при уменьшении массы в процессе разложения мы имеем дело с механизмом эквивалентным делению атомных ядер (закон радиоактивного распада [10]), т.е. постепенное уменьшение

массы на определенную долю на каждом шаге, но в отличие от закона радиоактивного распада в нашем случае есть конечная масса не равная нулю (зольный остаток), при достижении которой процесс разложения останавливается. Таким образом, разложение ИОС можно отнести к реакциям первого порядка [11] и коэффициент k – это константа скорости химической реакции. Эту конечную массу характеризует в уравнении константа A . Аппроксимация кривых проводилась в пакете OriginPro 2018.

Измерение плотности ИОС проводилось пикнометрическим методом, а расчет параметров до и после карбонизации приводился по уравнению (2).

$$p = \frac{M_{\text{ИОС}}}{100 - \frac{M_{\text{ац}}}{\rho_{\text{ац}}}} \quad (2)$$

При этом погрешность измерений составляет примерно $\pm 0,06$ г/см³. $M_{\text{ИОС}}$ и $M_{\text{ац}}$ – это массы ИОС и массы ацетона соответственно; $\rho_{\text{ац}}$ – плотность ацетона (принималась равной 0,7899 г/см³).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 6 представлены фото образцов ИОС после пиролиза. Порошок меняет свой цвет с темнокоричневого на черный. Заметно, что пиролизированный ИОС сильно электризуется, что видимо свидетельствует о диэлектрических свойствах данного материала.



Рисунок 6 – Фото ИОС после пиролиза

На рисунке 7 представлены графики зависимости массы образцов от времени пиролиза при различной температуре. В таблице 2 приведены значения коэффициентов A , B и k для корреляционного уравнения. Видно, что для коэффициента k наблюдается отклонение от линейности при температуре более $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 8). Это может свидетельствовать о том, что процесс разложения ИОС протекает в 2 стадии: при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. С повышением температуры процесс разложения ускоряется с дополнительным вкладом новых химических связей, которые разрушаются при более высокой температуре, что также видно по разному наклону начального участка кривой зависимости массы от времени для разных температур.

Таблица 2 – Параметры аппроксимации

Образец	Масса ИОС после пиролиза, г	A , г	B , г	k , мин^{-1}
ИОС-1	10,2	9,92	21,70	0,01515
ИОС-2	9,36	8,78	23,54	0,0179
ИОС-3	10,69	10,09	29,43	0,02108
ИОС-4	8,84	8,34	25,34	0,02941
ИОС-5	9,57	8,77	26,91	0,03228

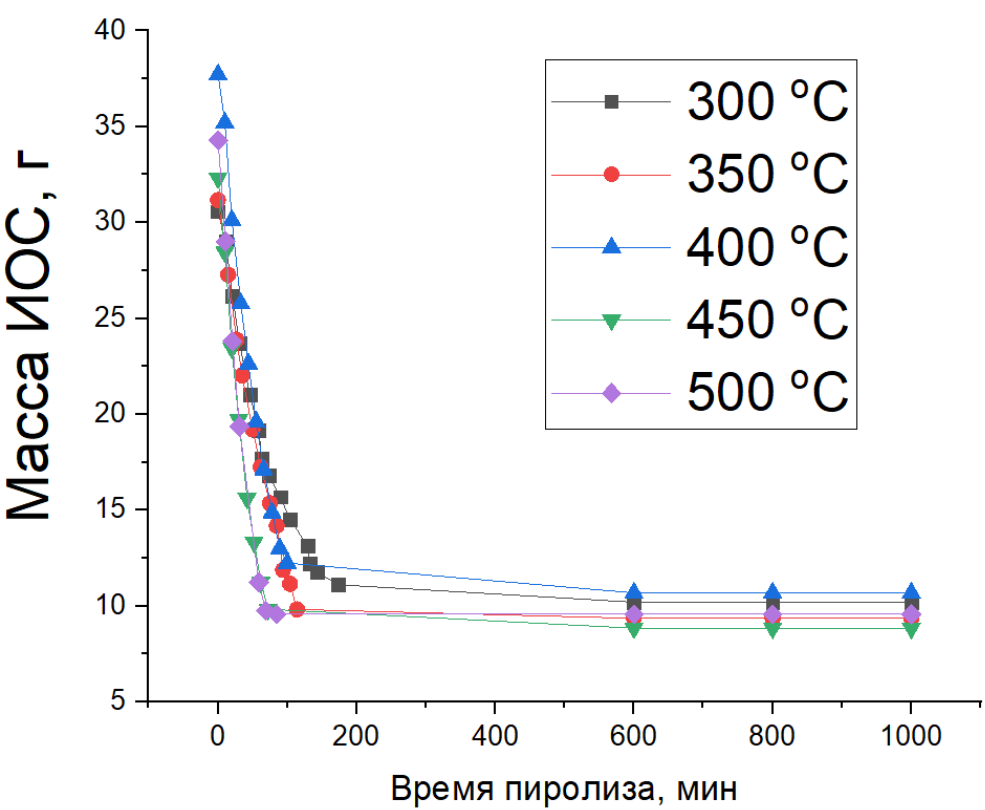


Рисунок 7 – Зависимости массы ИОС от времени пиролиза

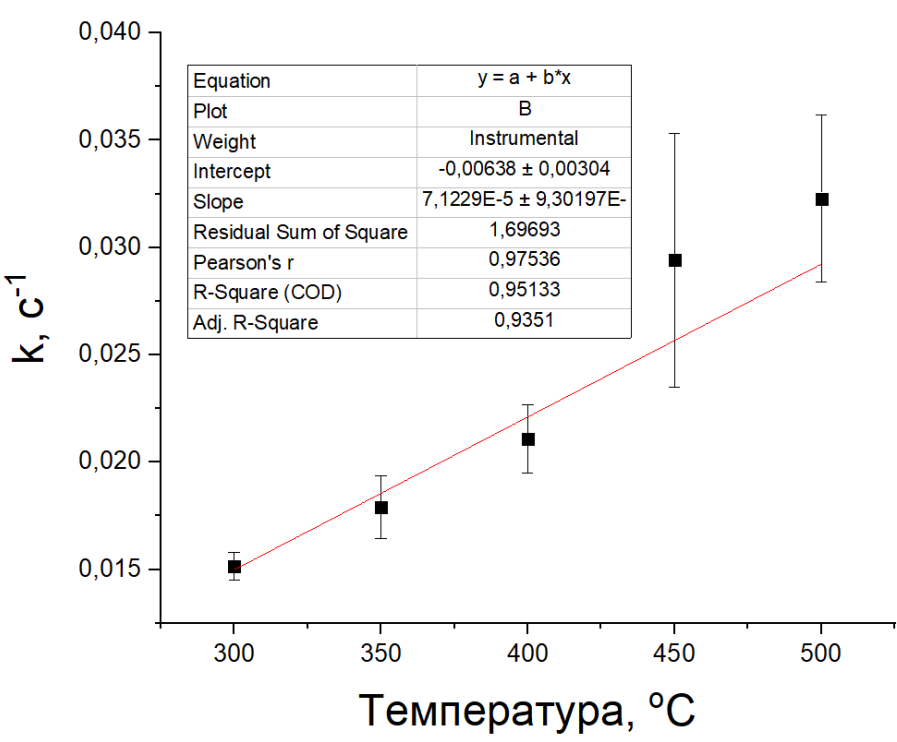


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента k от температуры пиролиза

На основании параметров корреляционных уравнений можно определить, что при повышении температуры с 300 до 500 °С мы можем сократить время процесса пиролиза почти в 2 раза (это видно по повышению коэффициента k). На основе уравнения Аррениуса для константы скорости химической реакции и в соответствии с подходом, описанным в работе [12], можно оценить энергию активации по уравнению (3) взяв значения k для температуры 300 °С и для других температур.

$$E_a = \frac{T_1 T_2 R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

Энергия активации, оцененная таким образом находится на уровне 10 кДж/моль до 400 °С и более 14-15 кДж/моль при более высокой температуре (таблица 3). При этом параметр A_1 , который входит в уравнение Аррениуса, как фактор частоты, также увеличивается, что также косвенно свидетельствует о появлении новых связей. Разложение которых протекает при температуре выше 400 °С.

Таблица 3 – Оценка энергии активации

Диапазон температур, °С	$A_1, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{Дж/моль}$
300-350	7,3	9896
300-400	8,4	10585
300-450	22,2	15224
300-500	16,9	13921

Результаты измерения плотности образцов с повышением температуры пиролиза (рисунок 9) демонстрируют снижение плотности с ростом температуры по сравнению с исходной плотностью ИОС (1,273 г/см³). Это может быть связано с тем, что образуется внутренняя пористая структура, которая вносит вклад в объем ИОС, но не в массу. Также интересно, что потеря объема при 450 °С

снижается по сравнению с 400 °С. Возможно протекают процессы в результате которых зерна ИОС расширяются, например, протекает разложение ИОС внутри гранул, без выхода газа из гранулы, т.е. формирование закрытой пористости.

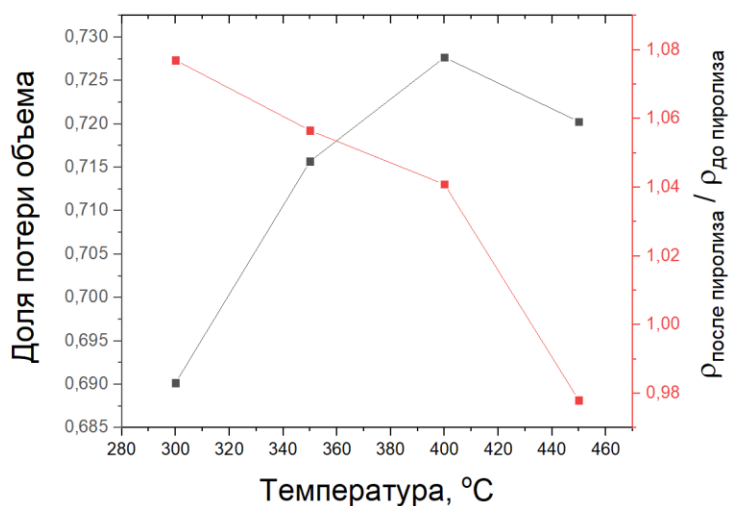


Рисунок 9 – Зависимость плотности ИОС после пиролиза от температуры пиролиза

Данные, полученные в результате проведенной работы, могут быть использованы в дальнейшем при разработке технологий и установок для пиролиза ИОС на АЭС в России.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была изучена кинетика пиролиза ИОС в температурном диапазоне от 300 до 500 °С и показано, что скорость разложения повышается не линейно с ростом температуры и перелом происходит при температуре 400 °С о чем также свидетельствует и повышение энергии активации и увеличение фактора частоты в 1,5 и 2-3 раза соответственно.

Уменьшение объема при этом составляет от 69 до 73 %, при этом повышение температуры позволяет почти в 2 раза увеличить скорость разложения. Плотность ИОС в процессе пиролиза при этом неуклонно снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Критерии классификации удаляемых радиоактивных отходов. URL: <https://www.norao.ru/waste/classification/removal/#classrao>
2. Способы переработки радиоактивных отходов — как утилизируют РАО. URL: <https://promusor-info.turbopages.org/promusor.info/s/pererabotka/utilizaciya-rao/>
3. Особые радиоактивные отходы. — Под общей редакцией И.И. Линге. М.: ООО «САМ полиграфист»,— 2015 г. — 240 с.
4. Германов А.В. Иммобилизация органических жидких радиоактивных отходов методом пропитки пористых цементных матриц. Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва – 2013.
5. Немытов С.А., Корчагин Е.Ю., Зиннуров Б.С. Обращение с отработанными ионообменными смолами на АЭС ОАО «Концерн Росэнергоатом». URL: http://www.atomeco.org/mediafiles/u/files/2015/Materials/Nemytov_Zinurov.pdf
6. Савкин А.Е. Варианты обращения с ионообменными смолами на АЭС. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/104/47104742.pdf
7. Плазменно-пиролитическая переработка твердых РАО. URL: https://radon.ru/line_activity/obrashchenie-s-rao/pererabotka-rao/plazmenno-piroliticheskaya-pererabotka-tverdykh-rao/
8. Химики УрФУ создали безопасную технологию утилизации ЖРО. URL: <https://www.atomic-energy.ru/news/2020/08/12/106235>
9. Lichao Ge, Xi Li, Hongcui Feng, Chunyao Xu, Yanning Lu, Bo Chen, Dongyang Li, Chang Xu. Analysis of the pyrolysis process, kinetics and products of the base components of waste wind turbine blades (epoxy resin and carbon fiber). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.2023;170:105919.

10. Wooyoung Yang, Ki-Hyun Kim, Jechan Lee. Upcycling of decommissioned wind turbine blades through pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*. 2022;376:134292.
11. Пиролиз и пирогидроллиз отработанных эпоксидных смол. URL: <https://www.atomic-energy.ru/technology/45950>
12. Химическая кинетика : [учеб. пособие] / в. а. Черепанов, т. в. аксенова ; М-во образования и науки рос. Федерации, урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: изд-во урал. ун-та, 2016. — 132 с.